# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-277821 (P2003-277821A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51) Int.Cl.7		識別記号	<b>F</b> I		テーマコード(参 <b>考</b> )	
C 2 1 C	5/52		C 2 1 C	5/52	4D059	
C 0 2 F	11/00		C 0 2 F	11/00	K 4K014	
		ZAB			ZABC	
	11/12			11/12	Α	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 3 頁)

山陽特殊製鋼株式会社

(71)出顧人 000180070 (21)出願番号 特願2002-85474(P2002-85474)

(22)出願日 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 平成14年3月26日(2002.3.26)

(72)発明者 市原 明恵

兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地

山陽特殊製鋼株式会社内

(74)代理人 100101085

弁理士 横井 健至

Fターム(参考) 4D059 AA10 AA30 BD00 BD40 BE08

BE16 BJ01 BK09 BK10 CA02

CA03 CC03 CC10

4K014 CB05 CC07

# (54) 【発明の名称】 廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の再生方法

# (57)【要約】

【課題】 鋼材表面の酸洗処理で使用したフッ化水素酸 の廃液を水酸化カルシウムで処理した汚泥の吸熱反応に よる熱損失の問題を解決してフッ化カルシウム含有汚泥 を造滓剤として再利用する方法を提供する。

【解決手段】 鋼材の廃酸処理施設より発生する廃フッ 化水素酸を水酸化カルシウムによる中和処理してなるフ ッ化カルシウム含有の水分5%以下とした乾燥汚泥粉末 を金属加工機械より発生する微細な粉状あるいは粒状の 金属若しくは金属酸化物を含む油泥とを混合し成形する ことからなる廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚 泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材の廃酸処理施設より発生する汚泥を 金属加工機械より発生する油泥と混合し成形することを 特徴とする廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥 の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法。

【請求項2】 鋼材の廃酸処理施設より発生する汚泥は、フッ化水素酸を用いる鋼材の表面処理工程より発生する廃フッ化水素酸の水酸化カルシウムによる中和処理により発生するフッ化カルシウム含有の汚泥であることを特徴とする請求項1に記載の廃フッ化水素酸の水酸化 10カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法。

【請求項3】 金属加工機械により発生する油泥は、微細な粉末状あるいは粒状の金属若しくは金属酸化物を含む泥状の廃油であることを特徴とする請求項1または2に記載の廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法である。

【請求項4】 汚泥と油泥の混合は、汚泥を電気炉への投入が可能な含水率まで低減するために天日あるいは風乾あるいは乾燥装置などにより含水率を5%以下にまで 20 乾燥させた後、粉砕して油泥と均一混合することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法。

## 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、特殊鋼の電気炉製鋼工程に使用する造滓剤に関し、特に、鋼材の廃酸処理の汚泥と金属加工機械より発生する油泥とからなる造滓剤への再生利用に関する。

#### [0002]

【従来の技術】鋼材の表面処理の用に供する酸洗処理に使用される酸のうち、フッ化水素酸の処理においては、フッ素に排水基準があるため、単なるフッ化水素酸の中和処理でなく、フッ素を沈殿除去する方法が必要となる。そこで、中和用の塩基として、フッ素と不溶性のカルシウム塩を生成する水酸化カルシウムを用いる方法が一般的にとられている。通常は、この廃酸処理にて発生した廃酸汚泥は、脱水処理された後に管理型処分地などに埋立処分されるなど、産業廃棄物として処分されている。。

【0003】また、金属加工機械により発生する油泥は、微細な粉状あるいは粒状の金属又は金属酸化物などが多量に混入して泥状となった廃油であり、蒸留などの再生処理にしたがって得られる油分が少ないため、これらの多くは焼却処理の後、灰分を埋立処分しており、油泥の持つ金属分や熱量は再生利用されていなかった。

【0004】従来、上述した産業廃棄物として処分されていた汚泥のうち、廃フッ化水素酸を水酸化カルシウムで中和して発生する汚泥には、フッ素のカルシウム塩で50

2 バ水酸化カルシウ

あるフッ化カルシウムおよび水酸化カルシウムなどのカルシウム塩が大量に含まれている。このフッ化カルシウムは蛍石として天然に産出する物質で、この蛍石は酸化カルシウムを含有する物質とともに特殊鋼の電気炉製鋼工程における造滓剤として使用している物質である。したがって、廃酸処理より発生する廃フッ化水素酸を水酸化カルシウムで処理した汚泥は、成分的には造滓剤としての再生利用が可能である。しかし、汚泥中にはフッ化カルシウムの他に、水酸化カルシウムや2価や3価の水酸化鉄など、水酸化物の沈殿が多く存在する。これら水酸化物の多くは高温状態において水分子を失い酸化物となる吸熱反応のため、熱損失が大きく、このためフッ化カルシウム含有汚泥を造滓剤として再利用することができなかった。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、鋼材表面の酸洗処理で使用したフッ化水素酸の廃液を水酸化カルシウムで処理することにより発生する汚泥の吸熱反応による熱損失の問題を解決してフッ化カルシウム含有汚泥を造滓剤として再利用する方法を提供することである。

# [0006]

源に用いるものとする。

30

【課題を解決するための手段】上記したように、廃酸処理汚泥のうち、鋼材の表面処理の用に供される酸であるフッ化水素酸を水酸化カルシウムで中和処理することにより発生する汚泥は、天然に蛍石として産出するフッ化カルシウムや、水酸化カルシウム若しくは水酸化鉄などの水酸化物を含んでいる。このフッ化カルシウムや、水酸化カルシウム若しくは水酸化鉄を600℃程度に加熱することにより得られる酸化カルシウムおよび酸化鉄は、特殊鋼の電気炉製鋼工程における酸化スラグの成分である。従って、上記の汚泥を乾燥させた後に、汚泥中の水酸化物が酸化物となるのに十分な熱源を投与すれば、造滓剤として再生することが可能となる。そこで、この熱源として金属加工機械より発生する油泥をこの熱

【0007】この油泥は金属加工機械において潤滑油や作動油の用に供されたものの廃油などであり、油泥中に微細な粉末状あるいは粒状の金属または金属酸化物などが混入して泥状を呈している。ところでこの油泥は蒸留などの再生処理によって再生される量が少ないため、通常は焼却処分されている。しかし、こ油泥を上記した鋼材の表面処理に使用したフッ化水素酸廃液を水酸化カルシウムで中和処理して得られるフッ化カルシウム含有汚泥(以下、単に「汚泥」と称する。)と混合することにより、油泥中の残存有機物は汚泥中の水酸化物を酸化物とする熱源となり、また製鋼工程における炭素の供与体となる。さらに油泥中の金属あるいは金属酸化物は製鋼工程における金属源として再生利用が可能となることを見出し、本発明の手段を開発した。

【0008】そこで、上記の課題を解決するための本発

明の手段は、請求項1の発明では、鋼材の廃酸処理施設より発生する汚泥を金属加工機械より発生する油泥と混合し成形することを特徴とする廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法である。

【0009】請求項2の発明では、鋼材の廃酸処理施設より発生する汚泥は、フッ化水素酸を用いる鋼材の表面処理工程より発生する廃フッ化水素酸の水酸化カルシウムによる中和処理により発生するフッ化カルシウム含有の汚泥であることを特徴とする請求項1の手段の廃フッ 10化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法である。

【0010】請求項3の発明では、金属加工機械により発生する油泥は、微細な粉末状あるいは粒状の金属若しくは金属酸化物を含む泥状の廃油であることを特徴とする請求項1または2の手段の廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法である。

【0011】請求項4の発明では、汚泥と油泥の混合は、汚泥を電気炉への投入が可能な含水率まで低減するために天日あるいは風乾あるいは乾燥装置などにより含水率を5%以下にまで乾燥させた後、粉砕して油泥と均一混合することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項の手段の廃フッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥の電気炉製鋼用造滓剤への再生方法である。

# [0012]

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に説明 する。鋼材の表面工程より発生する廃酸のうち、フッ化 水素酸を水酸化カルシウムによって中和処理することに より発生する汚泥を、天日あるいは風乾若しくは乾燥装 30 置などにより含水率を5%以下にまで乾燥し、塊状のも のは粉砕する。この汚泥の乾燥は、電気炉へ投入したと きに水蒸気爆発を起こさなくするためであり、塊状のも のを粉砕するのは油泥と均一に混合できるようにするた めである。この汚泥と混合する油泥は金属を切削あるい は旋削あるいは鍛伸する金属加工機械より発生する微細 な金属粉末または金属粒状物若しくは金属酸化物を含む 潤滑油または作動油からなる泥状の廃油である。これら の乾燥処理した粉状の汚泥に油泥を加えて混合機により 均一混合する。次いで、ペレタイザーなどの成形機で任 40 意の寸法および形状のペレットに成形する。ここで、油 泥は乾燥し粉状となった汚泥を成形する上でのバインダ ーとして働き、造滓剤として使用するとき、汚泥中の水 酸化物の脱水反応に必要となる熱の供与体となり、また 汚泥中の炭素分および金属分はそれぞれ製鋼工程におけ る炭素源および金属源となる。

【0013】上記において、廃フッ化水素酸を水酸化カルシウムにて中和することにより発生する汚泥中に含有される金属水酸化物は、水酸化カルシウムおよび水酸化

鉄が主である。水酸化カルシウムは約580℃にて水1分子を放出して造滓剤として使用される物質である酸化カルシウムとなる。また、3価の鉄を含有する水酸化鉄も約600℃において水1分子を放出して酸化鉄となる。ところで、特殊鋼を溶製する電気炉製鋼工程における酸化スラグは、スラグ塩基度が高く、系の酸素ポテンシャルが高い、すなわち酸化カルシウムが多く、酸化鉄が多いことが、製鋼工程で脱燐反応を促進する条件である。したがって、これら水酸化物およびフッ化カルシウムを多く含む汚泥は、特殊鋼を溶製する電気炉製鋼工程に用いる造滓剤として再生が可能となる。ここで脱水反

応によって消費される以上の熱量が得られるように、汚

泥を油泥と混合することが望ましいが、油泥量の最大値

は成形機にしたがって成形可能な値が上限となる。成形

機にもよるが、慣用のペレタイザーでは、おおよその混

合比は汚泥に対し油泥中の油状物質が10~20%程度

となるよう混合することが望ましい。

[0014]

【実施例】鋼材の廃酸処理施設より発生する廃フッ化水 素酸を水酸化カルシウムで中和処理した汚泥を、ベルト プレスにて脱水して、含水率を約85%まで低減させ、 次いで、天日にて2週間乾燥させて含水率を約25%ま で乾燥させた。さらに、残存する水分を5%以下に低減 するため、原料ミキサー前に設置した原料ドライヤーに て乾燥させた。乾燥した汚泥は油泥と共にミキサーにて 混合した。この場合、使用した油泥の油含有率は約20 %であったので、汚泥1 t に対し油泥約20 k gを添加 した。なお、汚泥に対する油泥の添加量は油泥の性状に したがって変化する。ミキサーにて混合した汚泥および 油泥は、押出し成形機にて直径約30mm、長さ約50 mmの円柱状に加工して再生造滓剤とした。この再生造 **滓剤は袋詰めした後、特殊鋼製造用の造滓剤として、慣** 用の造滓剤および加炭材の投入量に対し2%を投入し、 電気炉製鋼工程における造滓剤として電気炉に使用し た。この結果、この再生造滓剤をしても何ら電気炉製鋼 に問題は生じることなく、溶鋼を精錬することが出来 た。

## [0015]

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来使用されることなく産業廃棄物として処理されていた鋼材の表面処理に使用のフッ化水素酸の水酸化カルシウム中和汚泥を、同じく廃棄処理されていた金属加工機械より発生する油泥と混合成形することで、それぞれの長所を活かして特殊鋼などの電気炉製鋼における造滓剤と有効に利用することができ、さらにそれらに含有される金属や油泥の持つ熱量を有効に再利用することができるなど、本発明は従来にない優れた効果を奏するものである。

PAT-NO: JP02003277821A

DOCUMENT- JP 2003277821 A

**IDENTIFIER**:

TITLE: METHOD FOR RECYCLING

SLUDGE FOR

NEUTRALIZATION OF WASTE HYDROFLUORIC ACID WITH

**CALCIUM HYDROXIDE** 

PUBN-DATE: October 2, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:** 

NAME COUNTRY

ICHIHARA, AKIE N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:** 

NAME COUNTRY

SANYO SPECIAL STEEL CO LTD N/A

APPL-NO: JP2002085474

APPL-DATE: March 26, 2002

INT-CL (IPC): C21C005/52, C02F011/00, C02F011/12

**ABSTRACT:** 

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for recycling calcium fluoride-containing sludge as a slag forming agent by solving the problem of a heat loss by an endothermic reaction of the sludge produced by treating a waste liquid of hydrofluoric acid used in a pickling treatment for steel product surfaces with calcium hydroxide.

SOLUTION: The method for recycling the sludge for neutralization of the waste hydrofluoric acid with the calcium hydroxide to the slag forming agent for electric furnace steel making comprises mixing the dry sludge powder formed by subjecting the waste hydrofluoric acid produced from a waste acid treatment facility for steel production to a neutralization treatment by calcium hydroxide and regulating the moisture contained in calcium fluoride to \$\sigma\$% with oil mud containing the fine powdery or granular metal or metal oxide produced from metal working machinery and molding the mixture.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO